

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-104971

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

C02F 1/78

C02F 3/00

(21)Application number : 11-286169

(71)Applicant : NEC CORP

JAPAN ORGANO CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.1999

(72)Inventor : HIRANO KEIJI

TAIRA TSUTOMU

TANAKA JUN

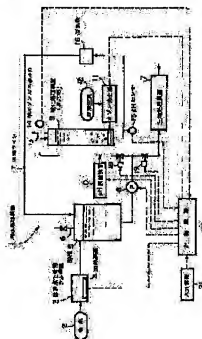
YOSHIDA SHIGETO

(54) METHOD AND EQUIPMENT FOR TREATING WASTE WATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a suitable method and equipment for treating a waste water, particularly from a process of manufacturing a semiconductor, which renders a hardly treatable substance to promptly become treatable and treats the same to a biologically treatable product substance which can be combined with a process of bio-treatment by conducting an ozone oxidative treatment with the most suitable condition depending on substances contained in the waste water.

SOLUTION: A method for treating a waste water comprises adjusting the waste water containing a biologically hardly-treatable substance due to an odor generation, foaming and a toxicity of microorganisms to the most suitable pH depending on the compounds to be treated and adding ozone to conduct an oxidative treatment of the substance in the water to be treated, and an equipment therefor is also provided.



(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース (参考)

C 0 2 F 1/78

C 0 2 F 1/78

4 D 0 2 7

3/00

3/00

D 4 D 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-286169

(22) 出願日 平成11年10月7日 (1999. 10. 7)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72) 発明者 平野 啓二

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100091384

弁理士 俣 俊光

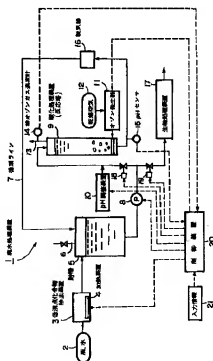
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃水処理方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 オゾン酸化処理を廃水に含有されている物質に応じて最適な条件で行えるようにすることにより、難処理性の物質を迅速に処理可能とするとともに、生物処理が可能な生成物質へと処理して生物処理工程と組み合わせることも可能とすることのできる、とくに半導体製造工程等からの廃水の処理に好適な廃水処理方法および装置を提供する。

【解決手段】 臭気発生、発泡性、微生物毒性等により生物処理が困難な物質を含有する廃水に対して、処理対象となる物質毎に最適な pH に調整し、オゾンを追加することにより被処理水中の物質を酸化処理することを特徴とする廃水処理方法および装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 臭気発生、発泡性、微生物毒性等により生物処理が困難な物質を含有する廃水に対して、処理対象となる物質毎に最適な pH に調整し、オゾンを追加することにより被処理水中の物質を酸化処理することと特徴とする廃水処理方法。

【請求項2】 廃水がスルホキシド類有機硫黄化合物を含有する廃水であり、pH を中性又は酸性条件下に調整し、オゾンを追加することにより被処理水中の化合物を酸化処理する工程を含む、請求項1の廃水処理方法。

【請求項3】 廃水がフェノール類に代表されるベンゼン環を有する有機物を含有する廃水であり、pH を中性または酸性条件下に調整し、オゾンを追加することにより被処理水中の有機物を酸化処理する工程を含む、請求項1の廃水処理方法。

【請求項4】 廃水がベンゼン環を有する界面活性剤を含有する廃水であり、pH をアルカリ条件下に調整し、オゾンを追加することにより被処理水中の界面活性剤を酸化処理する工程を含む、請求項1の廃水処理方法。

【請求項5】 廃水がアンモニア又はイミノ基又はアミノ基（第一級から第三級アミンを含む）を有する化合物を含有する廃水であり、pH をアルカリ条件下に調整し、オゾンを追加することにより被処理水中の物質を酸化処理する工程を含む、請求項1の廃水処理方法。

【請求項6】 pH を1.0、5以上に調整する、請求項4または5の廃水処理方法。

【請求項7】 廃水が請求項2ないし5のいずれか2項以上に記載の物質を含有する廃水であり、処理対象となる物質毎に最適な pH に順次調整し、オゾンを追加することにより被処理水中の物質を酸化処理することと特徴とする、請求項2ないし6のいずれかに記載の廃水処理方法。

【請求項8】 オゾン添加による酸化処理工程で廃水中の物質を生物処理が容易になるまで酸化処理した後、処理水中の生成物質をさらに生物処理により分解し、処理することと特徴とする、請求項1ないし7のいずれかに記載の廃水処理方法。

【請求項9】 前段で、被処理水中に含有されている低沸点化合物をその沸点以上に加熱することにより予め除去する、請求項1ないし8のいずれかに記載の廃水処理方法。

【請求項10】 加熱された被処理水が25℃以上の温度を保持している間にオゾンを追加する、請求項9の廃水処理方法。

【請求項11】 オゾンの溶解を促進するために被処理水の脱気を行う、請求項1ないし10のいずれかに記載の廃水処理方法。

【請求項12】 オゾン添加による酸化処理工程において、既知の添加ガス濃度の下で、排出される排ガスの排ガス濃度を測定し、排ガス濃度の変化から

酸化反応の終点を判定する、請求項1ないし11のいずれかに記載の廃水処理方法。

【請求項13】 臭気発生、発泡性、微生物毒性等により生物処理が困難な物質を含有する廃水の処理装置であって、被処理水を貯留する貯槽と、処理対象となる物質毎に最適な pH に調整する手段と、被処理水中の物質をオゾンを追加することにより酸化処理する酸化処理手段と、貯槽からの被処理水を酸化処理手段に導入し、酸化処理手段からの処理水を貯槽に戻す循環ラインとを有することを特徴とする廃水処理装置。

【請求項14】 前記 pH 調整手段により調整されるべき最適な pH の指令信号を、酸化処理手段による処理の進行に応じて順次発する制御手段を有する、請求項13の廃水処理装置。

【請求項15】 後段に、前記酸化処理手段により含有物質が生物処理が容易になるまで酸化処理された処理水中の生成物質をさらに分解処理する生物処理手段が接続されている、請求項13または14の廃水処理装置。

【請求項16】 前段に、被処理水中に含有されている低沸点化合物をその沸点以上に加熱することにより除去する手段が設けられている、請求項13ないし15のいずれかに記載の廃水処理装置。

【請求項17】 前記循環ライン中に、オゾンの溶解を促進する脱気手段が設けられている、請求項13ないし16のいずれかに記載の廃水処理装置。

【請求項18】 前記循環ライン中又は前記酸化処理手段の上部に排ガスをラインが接続され、該排ガスラインに排ガス濃度計が設けられている、請求項13ないし17のいずれかに記載の廃水処理装置。

【請求項19】 酸化処理手段の運転を前記排ガス濃度計の信号に基づいて制御する手段が設けられている、請求項18の廃水処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、廃水処理方法および装置に関し、とくに、臭気発生、発泡性、微生物毒性等により生物処理が困難な物質を含有する廃水、例えば半導体製造工程から排出される有機物等を高濃度で含有する難処理性の廃水の処理等に好適な廃水処理方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に有機物等を含む廃水を生物処理によって処理されることが多い。しかしながら、例えば半導体製造工程では通常多くの有機化合物が使用されており、半導体製造工程から排出される廃液には、アルキルベンゼンスルホン酸（ABS）等の界面活性剤や、ジメチルスルホキシド（DMSO）あるいはフェノールを含有する有機溶剤等等が高濃度で含有されており、これらの有機物は、発泡、臭気発生、微生物に対する毒性等の問題があるため、一般的活性汚泥システムでは処理

できない。このような生物処理の困難な難処理性の物質を含有する廃水は通常、産業廃棄物となり、最終的に燃焼により処理されるが、専用燃焼装置と特別な管理が必要であり莫大な費用を伴う。したがって、これらの難処理性の物質を含有する廃水を安全かつ安価に処理する技術の確立が急務とされている。

【0003】このような難処理性物質を含有する廃水を処理するための方法としては、これまでもいくつか提案されているが、高濃度の廃水への対応や設備構成上の問題により実現されていないのが実情である。たとえば、有機物を数 ppm といった高濃度で含有する廃水の処理方法として、(1) 生物処理によって有機物を分解する方法、(2) 高温、高圧下での酸化処理によって有機物を分解する方法、(3) アルカリ性条件下でのオゾン添加によって有機物を酸化する方法 (たとえば、特開平 10-174984 号公報)、(4) 過酸化水素を添加し紫外線を照射することによって有機物を分解する方法等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記 (1) の方法では、上述の如く含有有機物が ABS や DMSO のようなものである場合、生分解性が悪いため除去するのが困難であるという問題がある。また、(2) の方法では、このような難処理性の有機物を酸化処理により除去することは可能であるものの、設備が著しく高価となって処理コストが高くつくという欠点がある。また、

(3) の方法では、オゾン添加による酸化処理がとくに高濃度で有機物を含有する廃水の処理に有効であることは認められるものの、含有されている有機物のうちある種の有機物に対しては除去性能は高いが、他の含有有機物に対しては必ずしも効率がよくないという問題がある。このことは、今回、本発明を完成するに際して判明したことであるが、たとえば半導体製造工程からの廃水中にとくに高濃度で含有されている DMSO についてみるに、アルカリ性条件下で処理すると処理速度が却って遅くなり、処理の効率が悪いことが判明した。さらに上記 (4) の方法では、有機物の含有種類が変動する被処理水に対し設備の最適化が難しく、過剰仕様をせざるを得ない場合が多くなって、設備導入等のコストが高騰するという問題がある。

【0005】そのため、半導体製造工程から排出される DMSO 等の難処理性物質を高濃度で含有する廃水は、専門の廃液処理業者による引き取り処分によって処理しているのが実情であった。

【0006】そこで本発明の課題は、上記のような実情に鑑み、とくにオゾン添加による有機物の酸化処理の有効性、およびその方法がとくに高濃度廃水を処理する場合にコスト的に有利であることに着目し、このオゾン酸化処理を廃水に含有されている物質に応じて最適な条件で行えるようにすることにより、含有されている難処理

性の物質を迅速に処理可能とするとともに、生物処理が可能な生成物質へと処理して生物処理工程と組み合わせることも可能とすることのである。とくに半導体製造工程等からの廃水の処理に好適な廃水処理方法および装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明に係る廃水処理方法は、臭気発生、発泡性、微生物毒性等により生物処理が困難な物質を含有する廃水に対して、処理対象となる物質毎に最適な pH に調整し、オゾンを添加することにより被処理水中の物質を酸化処理することを特徴とする方法からなる。つまり、含有されている処理対象としての難処理性の物質の種類に応じて、それぞれ最適な pH に調整され、その pH 条件下でオゾン添加による物質の酸化処理が行われる。

【0008】上記方法においては、例えば廃水がスルホキンド類有機硫黄化合物 (例えば、前述の DMSO) を含有する廃水である場合、pH は中性又は酸性条件下に調整され、その pH 条件下でオゾンを添加することにより被処理水中の化合物が酸化処理される工程が含まれる。また、廃水がフェノール類に代表されるベンゼン環を有する有機物を含有する廃水である場合、pH は中性または酸性条件下に調整され、その pH 条件下でオゾンを添加することにより被処理水中の有機物が酸化処理される工程が含まれる。また、廃水がベンゼン環を有する界面活性剤を含有する廃水である場合、pH はアルカリ条件下に調整され、その pH 条件下でオゾンを添加することにより被処理水中の界面活性剤が酸化処理される工程が含まれる。さらに、廃水がアンモニア又はイミノ基又はアミノ基 (第一級から第三級アミンを含む) を有する化合物を含有する廃水である場合、pH はアルカリ条件下に調整され、その pH 条件下でオゾンを添加することにより被処理水中の物質が酸化処理される工程が含まれる。pH をアルカリ性に調整する場合には、1.0、5 以上に調整することが好ましい。

【0009】このような難処理性の物質は複数種含有されていてもよく、本発明はこのような場合にとくに有効である。この場合、処理対象となる物質毎に最適な pH に順次調整し、各々最適な pH 条件下でオゾンを添加することにより被処理水中の複数種の物質が効率よく順次酸化処理される。

【0010】本発明に係る方法では、含有物質が難処理性の物質であっても、上記のように最適な pH 条件下でオゾン添加により酸化処理されるので、充分に迅速にかつ効率よく各含有物質が処理される。オゾン添加による酸化処理工程で廃水中の難処理性の物質を生物処理が容易になるまで酸化処理した後は、処理水中の生成物質をさらに生物処理により分解し、処理することができる。生物処理は、対象となる物質に応じて好気性条件下または嫌気性条件下で行えばよい。このようにすれば、

従来生物処理が困難であるとされてきた難処理性の物質が、最終的には生物処理可能となり、オゾン添加による酸化処理と、生物処理との両方の利点を活かすことが可能になる。

【0011】また、本発明に係る方法においては、上記pH調整およびオゾン添加による酸化処理の前段にて、被処理水中に含有されている低沸点化合物を予め除去することもできる。低沸点化合物の除去は、例えば、被処理水を低沸点化合物の沸点以上に加熱することにより行うことができる。このとき、処理対象となる物質によっては、加熱された被処理水を冷却せずに高温のままオゾン添加による酸化処理を行った方が処理効率が高くなるものもあり、このような場合には、低沸点化合物の沸点以上に加熱された被処理水を、取って冷却することなく、例えば被処理水が25℃以上の温度を保持している間にオゾンを追加するようにすればよい。

【0012】また、本発明に係る方法においては、オゾンの溶解を促進するために被処理水の脱気を行うことが好ましい。脱気により、被処理水中の溶存酸素等が低減されるので、添加されてくるオゾンは効率よく迅速に被処理水中に溶解していき、オゾン添加による酸化処理の効率がさらに高められる。

【0013】さらに、本発明に係る方法においては、オゾン添加による酸化処理工程において、既知の添加ガス濃度の下で、排出される排ガスの排オゾンガス濃度を測定し、排オゾンガス濃度の変化から酸化反応の終点を判定することもできる。すなわち、処理対象となる物質の大半が酸化処理されると、添加されているオゾンの消費量が飽和し、排オゾンガス濃度も飽和するから、その濃度変化から酸化反応が実質的に終了したことを読み取ることができる。そして、この判定に基づき、処理水を次の工程、例えば生物処理工程に送ったり、オゾン添加を停止してその使用量を節約したりできる。

【0014】本発明に係る廃水処理装置は、臭気発生、発泡性、微生物毒性等により生物処理が困難な物質を含有する廃水の処理装置であって、被処理水を貯留する貯槽と、処理対象となる物質毎に最適なpHに調整する手段と、被処理水中の物質をオゾンを追加することにより酸化処理する酸化処理手段と、貯槽からの被処理水を酸化処理手段に導入し、酸化処理手段からの処理水を貯槽に戻す循環ラインとを有することを特徴とするものからなる。

【0015】上記本発明に係る装置においては、廃水は、pH調整手段によりそのときの最適なpHに調整されつつ、循環ラインを介して貯槽、酸化処理手段へと循環されている間に処理される。したがって、上記pH調整手段により調整されるべき最適なpHの指令信号を、酸化処理手段による処理の進行に応じて順次発する制御手段を有することが好ましい。

【0016】また、本発明に係る装置においては、後段

に、酸化処理手段により含有物質が生物処理が容易になるまで酸化処理された処理水中の生成物質をさらに分解処理する生物処理手段を接続することができ、最適なpH条件下で充分に処理された処理水中の生成物質が、容易に効率よく生物処理されることになる。

【0017】また、本発明に係る装置においては、前段に、被処理水中に含有されている低沸点化合物をその沸点以上に加熱することにより除去する手段を設けることもできる。

【0018】また、本発明に係る装置においては、前記循環ライン中に、オゾンの溶解を促進する脱気手段が設けられていることが好ましい。さらに、循環ライン中又は酸化処理手段の上部に排ガスのラインが接続され、該排ガスのラインに排オゾンガス濃度計が設けられていることが好ましい。排オゾンガス濃度計が設けられる場合には、酸化処理手段の運転をその排オゾンガス濃度計の信号に基づいて制御する手段も設けられていることが好ましい。このようなシステムに構成することにより、処理効率が高く、低ランニングコストで運転可能な装置が実現される。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の望ましい実施の形態について、図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の一実施態様に係る廃水処理装置を示している。廃水処理装置1には、例えば半導体製造工程等から排出される、臭気発生、発泡性、微生物毒性等により直接的には生物処理を行うことが困難な難処理性の物質を含有する廃水2が供給される。本実施態様では、供給されてくる被処理水としての廃水2は、まず、低沸点化合物除去装置3において、加熱装置4により、廃水2中に含有されている低沸点化合物の沸点以上に加熱され、廃水2中の低沸点化合物が除去された後、貯槽5に送られる。貯槽5の上部には、必要に応じて開放される排ガス排出管6が付設されている。

【0020】貯槽5に貯留された被処理水としての廃水2は、循環ライン7を介して、ポンプ8により酸化処理手段としての酸化処理装置（反応塔）9へ送られ、酸化処理装置9からの処理水は貯槽5に戻される。循環ライン7中の酸化処理装置9への送給ラインには、処理対象となる物質毎に最適なpHに調整する手段としてのpH調整装置10が接続されており、pH調整装置10からは、そのときの要求に応じて、被処理水中にNaOHやH₂SO₄等のpH調整用のアルカリや酸が添加される。酸化処理装置9は、縦長の反応塔からなり、その下部には、オゾン発生器11が接続されている。オゾン発生器11は、乾燥空気12からオゾンを生じ、生じたオゾンを経過した酸化処理装置9中の被処理水中に添加する。酸化処理装置9の上部には、排ガスのライン13が接続されており、排ガスのライン13には、排オゾンガス濃度計14が設けられている。

7

【0021】酸化処理装置9から貯槽5への循環ライン7には、酸化処理装置9からの処理水のpHを検知するpHセンサ15と、酸化処理装置9におけるオゾンの溶解を促進するために溶存酸素等を脱気する脱気器16が設けられている。

【0022】本実施態様では、被処理水が循環ライン7を介して貯槽5と酸化処理装置9との間を循環される間に、オゾン添加による酸化処理工程で廃水中の難処理性の物質が生物処理が容易になるまで酸化処理されるが、所定の酸化処理が終了すると、処理水は生物処理装置17に送られ、処理水中の生成物質がさらに生物処理により好気性条件下又は嫌気性条件下で分解され、処理される。生物処理装置17としては、周知の活性汚泥システムを採用できる。被処理水の循環ライン7を介しての循環と、処理水の生物処理装置17への送給の切替は、電磁弁18、19の開閉制御によって行われる。

【0023】本実施態様では、上記のような装置の一連の作動を、手動、自動のいずれでも制御できるようにになっている。とくに自動制御のために、制御装置20が設けられている。制御装置20には、排ガス濃度計14、pHセンサ15からの信号とともに、必要に応じて廃水の含有成分や各部運転状態の設備値等の入力情報21が入力され、制御装置20からは、加熱装置4、ポンプ8、pH調整装置10、オゾン発生器11、電磁弁18、19に作動信号が出力される。

【0024】上記のように構成された装置を用いて、本発明に係る方法は、例えば次のように実施される。本発明における基本的な技術思想は、オゾン添加により難処理性の物質を酸化処理するに際しては、廃水に含有されている物質の種類に応じて、最適なpH条件が存在することを見出したことを出発点とし、含有物質毎に最適なpHに調整して最も効率のよい処理を可能とするとともに、望ましくは、生物処理が可能な生成物質へと処理して生物処理工程と組み合わせることも可能とすることにある。

【0025】そこで先ず、廃水に含有されている物質の種類に応じて、オゾン添加による酸化処理に最適なpH条件が存在することを確認するために、図1に示した装置を用い、以下のような実験を行った。被処理水としての廃水には、半導体製造工程からの廃水を想定し、ここではとくに、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アルキルベンゼンスルホン酸(ABS)の一種であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)、およびフェノールを含有する各被処理水について実験し、それらに対する諸特性を調べた。

【0026】酸化処理装置9としての反応塔は高さ5m、容量20リットルのものを用いた。オゾンはオゾン発生器11により乾燥空気から生成させ、予め定めた一定流量で反応塔9の底部から吹き込んだ。処理対象の廃水は反応塔9の上部より下方向へポンプで循環させなが

8

らオゾンと接触させた。圧力を保つため水深は4m以上とし、廃水のpHは反応塔出口でpHセンサ15によって検知しそれに基づいて制御した。

【0027】評価用試料は、フェノール、DMSOおよび代表的なABSであるDBSを純水に溶解し設定の濃度とすることによって調製した。また、DMSOを主成分とする、半導体製造工程から排出される剥離液の工程廃液を純水で濃度調整し試料廃水とした。

【0028】まず、オゾン酸化処理における各含有物質の最適な反応を検討するため、pHを変化させて処理特性および分解生成物について調べた。図2にDBS、フェノール、およびDMSOについて、それぞれの単独溶液のオゾン酸化処理による反応特性を示す。図2に示したように、これらの物質はオゾン添加量に従い濃度が低下する。

【0029】DBS溶液の場合、中性では反応効率はかなり低いが、pHを10.5以上とすると、91%のDBSが4.3倍量のオゾンで分解され発泡性も消失した。この原因としては、アルカリ性条件下でしかも高pHでオゾンを溶解した場合、ヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)の生成量が多くなり、 $\cdot\text{OH}$ の強い酸化力により、難処理性の物質を効率的に分解できるためと考えられる。

【0030】一方、フェノール溶液に関しては、pH値に関係なく1.8倍量のオゾンで93%のフェノールが分解される。したがってDBSの場合とは異なる反応機構で分解が進んでいると考えられるが、フェノールとDBSの分解はともにベンゼン環の分解特性と一致し、いずれも生物処理が容易なシュウ酸が生成した。

【0031】DMSO溶液の場合、中性では1.2倍量のオゾンで95%のDMSOが分解されるが、アルカリ性条件下、pH10.5以上では中性での処理に比べ約2倍のオゾン量が必要となった。DMSOは高pH域では図3に示すように、反応生成物としては一部ジメチルスルホン(DMSO₂)も生成するが、ほとんどがヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)によるラジカル反応によりメタンスルホン酸(MSA)となり、わずかにHSO₃が生成する。中性域での反応は、図4に示すようにDMSOは酸素付加反応により直接的にDMSO₂だけに変換された。生成したMSA、DMSO₂はともに問題なく生物処理できる物質であるが、図2～図4に示したように、DMSOのオゾン処理は中性で行う方が反応効率が高くなるということが判明した。

【0032】このDMSOは、半導体製造工程からの廃水中に数千ppm以上と特に高濃度で含有されていることが多く、本発明で処理対象となる代表的な難処理性の物質である。そこでDMSOのオゾン酸化処理におけるpH依存性をさらに詳しく調べてみた。図5にpH毎のDMSOの処理性を示すが、中性から酸性側で処理を行った各条件では、アルカリサイドで処理した場合に比

べ、高いDMSO分解率が得られた。

【0033】さらに、実際の工場廃水には多くの種類の有機物を含む。今回評価した工場廃水には低沸点化合物と多くのイソプロピルアルコール（IPA）が特に多く含まれていたが、IPAは一般的な生物処理では容易に処理できるものの、オゾン酸化処理による分解効率は非常に低く、しかも他の有機物等のオゾン酸化反応を妨害する。したがってIPAを多量に含んだ廃水の場合、あらかじめIPAを除去することが好ましい。除去には、低沸点化合物に対しては、図1に示したように加熱装置4を備えた低沸点化合物除去装置3で加熱曝気するのが有効である。

【0034】このように、廃水中に共存する低沸点化合物（たとえば、IPA）を、前処理として加熱曝気で取り除く場合には、続いて、高温のままオゾン処理を行う必要も生じる。それゆえ、とくにDMSOの酸化処理特性の水温による影響を検討した。図6に水温毎のDMSOの処理特性を示す。25℃以上で処理特性の改善が見られ、とくに40℃以上で処理した各条件では常温に比べ、高いDMSO除去率が得られた。したがって、前処理としての加熱曝気によって高温となった廃水をオゾン酸化処理する際に改めて冷却する必要は全くないことが判明した。つまり、低沸点化合物の沸点以上に加熱された被処理水に、冷却することなく、後のオゾン酸化処理の対象物質に応じて好適な温度範囲に保持したままで、たとえば上述した25℃以上の温度に保持したままで、オゾンを添加することが、処理効率の面から却って好都合であることが判明した。

【0035】さらに、廃水中の初期有機物含有量のオゾン酸化処理への影響を、DMSOの場合について調べた。図7に示したように高濃度DMSO廃水を処理した場合、基本的にオゾン添加量に比例して処理が進行している。低濃度域で反応速度の若干の低下がみられるが、DMSOが完全に無くなるまでの処理時間の増加はわずかなのである（処理条件：pH4、水温40℃）。このように、高濃度廃水ほど、より多くのオゾン添加量を必要とする。したがって、オゾンの被処理水中への溶解性を上げることが効率のよい処理にとって必要となるが、オゾンの溶解を促進するためには被処理水の溶存酸素等の脱気を行うことが有効である。

【0036】そして、オゾン酸化処理の進行に伴い、被処理水中の処理対象となる難処理性の物質の含有量は減少するから、一定量のオゾンを注入し続ける場合、有効に使用されずに排ガスとともに排出されてくる排オゾンガスの量も増加し、オゾン酸化処理が実質的に終了あるいは終了点に近づく、その増加も実質的に止まる。このことは、排ガス中の排オゾンガス濃度を監視することによって検知できる。例えば図8に示したDMSO含有廃水の実験結果（中性または酸性域での実験）から明らかなように、オゾン酸化処理の進行に伴い、DMSOが

直接的にDMSOに酸化され、そのオゾン酸化処理が実質的に終了した以降では、排ガス中の排オゾンガス濃度は飽和した値に維持し続けられる。この排オゾンガス濃度の変曲点を検知すれば、オゾン酸化処理の終了点が実質的に検知されることになる。

【0037】以上のような実験結果から得られた知見を実質的にすべて盛り込み、望ましい処理を行うことができるようにした装置が、図1に示した廃水処理装置1である。そこで再び図1に示した難処理性有機物含有廃水処理装置1を参照しながら、廃水経路の上流側から順に説明する。

【0038】先ず、例えば半導体製造工程からの、難処理性の物質を含有する廃水2は、低沸点化合物除去装置3において、加熱装置4により、廃水2中に含有されている低沸点化合物（例えば、IPA）の沸点以上に加熱され、廃水2中の低沸点化合物が加熱曝気により除去される。低沸点化合物が除去された廃水2が、貯槽5に送られ、貯槽5内に貯留される。低沸点化合物の除去により、後述のオゾン添加による酸化反応が低沸点化合物によっても阻害されないことになり、オゾン酸化処理の効率が向上される。また、この低沸点化合物除去のための加熱後には、加熱された廃水を敢えて冷却する必要はなく、そのままの温度条件にて貯槽5へと送ればよい。とくにDMSOを多量に含有する廃水の場合には、前述したように、高温での酸化処理の方が少ないオゾン量で高い処理効率を得られる。

【0039】貯槽5に貯留された被処理水としての廃水2は、ポンプ8により循環ライン7を介して酸化処理装置（反応塔）9に送られる。酸化処理装置9からの処理水は循環ライン7を介して貯槽5に戻され、循環中に被処理水中の難処理性の物質が、酸化処理装置9において、オゾン添加により酸化処理される。本実施態様では、pHセンサ15でそのときのpHが検知され、その信号が制御装置20に送られ、そのときの処理対象となる含有物質の種類に応じて、最適な制御すべきpHの信号が制御装置20から出力され、その出力信号に基づいてpH調整装置10が制御される。つまり、pH調整装置10では、そのときの要求に応じて、被処理水中にNaOHやH₂SO₄等のpH調整用のアルカリや酸が添加される。したがって、酸化処理装置9ではオゾン発生器11からのオゾン添加により被処理水中の含有物質に対し酸化処理が行われるが、このpH調整により、処理対象となる物質毎に最適なpHへの調整が可能になり、その最適なpH条件下での酸化処理が行われることとなる。

【0040】例えば、被処理水がDMSOとABS（とくに、DBS）を含有している場合についてみると、半導体製造工程からの廃水の場合には、通常、DMSOが極めて高濃度で（例えば、3000ppm以上の濃度で）、DBSが比較的低濃度で（例えば、50ppm程

度の濃度で)含有されている場合が多い。このようなDMSOとDBSの共存系の場合、まず、pHをアルカリサイド(例えば、pH10.5以上)に調整し、アルカリ性条件下でオゾン添加による酸化処理を行う。この条件下では、前述したように、DBSは、pHが中性や酸性の場合に比べはるかに効率よく酸化処理される。また、このときには、前述したように、DMSOの酸化処理の効率は必ずしも良くない。したがって、含有量の少ないDBSに対して最適なpH条件下でまずDBSの酸化処理を行い、少量のDBSの酸化処理が終了する所定の短い時間経過後に、今度はpHを、未だ大半が未処理として残存しているDMSOの酸化処理に最適なpH条件、つまり、中性あるいは酸性側に調整するのである。このpH調整によって、DMSOの酸化処理が少量のオゾン量で効率よく迅速に行われることになる。

【0041】この中性あるいは酸性側へのpH調整は、pH調整装置10において被処理水中に H_2SO_4 等のpH調整用の酸を添加して強制的に調整することも可能であるが、DMSOの場合には、それまでのアルカリ性条件下での処理において生成物質としてMSAが生成され、このMSAが酸性側への移行作用をもつため、単にそれまでの NaOH 等の添加を停止し、pH調整を停止するだけで、pHは自然に中性を経て酸性側に下がってくる。アルカリ性条件下においては、OHラジカルを介して応答させるため、ラジカル連鎖反応によるOHラジカルの無効消費やOHラジカルに選択性がなくあらゆる有機物の分解に使用されてしまうことからオゾン使用量が多くなるが、中性あるいは酸性側でのDMSOの酸化反応は、MSA生成過程を経ることなくDMSOが直接的にDMSO:へと変換される反応であるため、オゾン使用量も少なくても済み、しかも効率のよい迅速な処理が可能となる。

【0042】このように処理対象となる物質に応じて、最適なpHに調整され、その最適なpH条件下でオゾン添加による酸化処理が行われる。最適なpHに調整すべき、処理対象となる物質としては各種のものが挙げられ、含有されている有機物に応じてアルカリ側、あるいは中性又は酸性側のいずれかにpHを調整するか決めればよい。例えば、廃水が上記DMSOのようなスルホキシド類有機硫黄化合物を含有する廃水である場合には、pHを中性又は酸性条件下に調整すればよい。また、廃水がフェノール類に代表されるベンゼン環を有する有機物を含有する廃水である場合には、pHを中性または酸性条件下に調整すればよい。また、廃水がベンゼン環を有する界面活性剤(例えば、上記DBSに代表されるABS)を含有する廃水である場合には、pHをアルカリ条件下に調整することにより高い酸化処理効率が得られる。さらに、廃水がアンモニア又はイミノ基又はアミノ基(第一級から第三級アミンを含む)を有する化合物を含有する廃水である場合にも、pHをアルカリ条件下に

調整すればよい。なお、フェノールを含有する廃水の場合には、シュウ酸が生成されるため、前述のDMSOの場合と同様、酸性側へ自然に移行するため、それまでにアルカリ側へのpH調整を行っている場合には、単にそれまでのpH調整を停止するだけで、pHを自然に中性を経て酸性側に下げることが可能である。

【0043】また、とくに複数種の処理対象物質を含有する廃水である場合、上述のDMSOとDBS含有廃水の場合のように、そのときの要求に応じて、各含有物質に対し最も効率よく酸化処理を行うことのできる最適なpHに調整し、そのpH条件をそのときの物質含有状態に応じて、順次変更調整していけばよい。

【0044】このような最適なpH条件下で廃水が酸化処理されることにより、実質的に必要最小限のオゾン添加量で、目標とする酸化処理、つまり、生物処理を容易に行うことができるまでの酸化処理を行うことができるようになる。その結果、本発明に係るオゾン処理では、ランニングコストを低減することができる。

【0045】図9において、従来の他の方法と本発明に係る方法との運転コストの比較を行った。10000mg/lのDMSO廃水を $2\text{m}^3/\text{日}$ 処理する場合について比較した場合、廃水を産業廃棄物として処理する場合と比べると、本発明に係る方法では年間27.1百万円の運転コスト削減となり、紫外線/過酸化水素処理法(UV/H₂O₂処理法)に対しても年間8.1百万円の運転コスト削減となった。オゾン処理のランニングコスト比は、産業廃棄物として処理するためのコストの1/17程度であり、従来のUV/H₂O₂処理の1/6程度となる。また、オゾン処理法の運転コストは、UV/H₂O₂処理法によって処理を行った場合に対して、廃水濃度が高い程コストメリットは大きくなる。さらに、UV/H₂O₂処理法と比べると、オゾン処理は着色・濁度廃水やフッ素を含む廃水に対しても、UV/H₂O₂処理のように濁りによる光の吸収を受けない、フッ素による材質の腐食を受けない等の利点もある。

【0046】図1において、酸化処理装置9でオゾンにより酸化処理された処理水は、循環ライン7を介して再び貯水5へと戻されるが、このライン中に設けられた脱気器16によって処理水中から脱気されることにより、循環される水へのオゾン溶解度が高められ、酸化処理装置9でのオゾン溶解度が高められて、オゾンによる酸化処理の効率がより高められるとともに、オゾン添加量をより低減することが可能になる。

【0047】また、酸化処理装置9において添加されるオゾンの消費量は、処理対象となっている物質の処理が終了すると飽和していき、この終了状態は前述の如く酸化処理装置9へ添加される既知のオゾン濃度に対し酸化処理装置9からの排ガス中の排ガスオゾン濃度の変化、とくに排ガスオゾン濃度の飽和によって検知可能である。図1に示した装置では、排ガスライン13に設け

13

られた排オゾンガス濃度計 14 によって検知され、その検知信号が制御装置 20 に送られ、目標とする処理が終了したこと、つまり、生物処理が容易になるまで十分に酸化処理されたことが把握される。したがって、それ以上余分なオゾンの添加を停止することが可能になり、この面からも、オゾンの使用量の低減が可能になる。

【0048】このように排オゾンガス濃度計 14 によって目標とするオゾン酸化処理が終了したことが検知されると、制御装置 20 からの指令に基づき、電磁弁 18、19 が切り替えられ、処理水が生物処理装置 17 に送られる。送られる処理水には、難処理性の物質は実質的に含有されおらず、容易に生物処理される生成物質のみが含有されていることになる。この生物処理により、放流可能な、あるいは回収使用可能な処理水へと処理される。生物処理装置 17 としては、従来から周知の一般的な仕様の装置を使用できる。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る廃水処理方法および装置によれば、廃水中に含有されている物質の種類に応じて最適な pH 条件下でオゾン酸化処理を行うようにしたので、少ないオゾン量で極めて効率よく目標とする酸化処理を行うことができ、今まで一般的な生物処理が適用できなかった含有物質でも、オゾン処理によって有害な物質を副生成せずに生物処理が容易な物質とすることができる。この本発明に係る廃水処理方法および装置は、その優れた処理性能とともに装置面、コスト面からも現実の実施可能なものであり、本発明により、とくに半導体製造工程からの難処理性物質含有廃水の処理に極めて有効な技術を提供することができる。

【0050】前述したように、本発明に係る技術においては、コストパフォーマンスは廃水濃度が高い程有利であり、1%の高濃度 DMSO 廃水进行处理する場合、オゾン処理のランニングコストは、従来の UV/H₂O₂ 処理の 1/6 程度であり、産業廃棄物として処理するためのコストと比較すると実に 1/17 程度となり、極めて大きなコスト低減効果が得られる。

【0051】また UV/H₂O₂ 処理の適用が難しい着色・濁度廃水やフッ素を含む有機廃水にも容易に適用でき、対象廃水の種類、適用濃度範囲が広い。

【0052】本発明に係る技術は環境負荷の低減のみならずコスト削減にも極めて有効である。また、本発明に係る技術は原理自体が難処理性物質の分解技術として非常に汎用性が高く、この技術によれば、半導体製造工程

14

からの廃水の処理のみならず、広い分野において低コストでの水の処理またはリサイクルまでも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施態様に係る廃水処理装置の機器系統図である。

【図 2】本発明の技術思想の有効性を確認するために行った実験における一特性図である。

【図 3】本発明の技術思想の有効性を確認するために行った実験における別の特性図である。

【図 4】本発明の技術思想の有効性を確認するために行った実験におけるさらに別の特性図である。

【図 5】本発明の技術思想の有効性を確認するために行った実験におけるさらに別の特性図である。

【図 6】本発明の技術思想の有効性を確認するために行った実験におけるさらに別の特性図である。

【図 7】本発明の技術思想の有効性を確認するために行った実験におけるさらに別の特性図である。

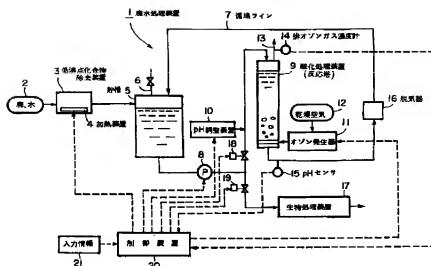
【図 8】本発明の技術思想の有効性を確認するために行った実験におけるさらに別の特性図である。

【図 9】本発明による運転コスト低減効果を試算した特性図である。

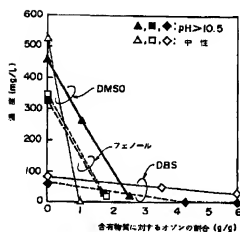
【符号の説明】

- 1 廃水処理装置
- 2 廃水
- 3 低沸点化合物除去装置
- 4 加熱装置
- 5 貯槽
- 6 排ガス排出口
- 7 循環ライン
- 8 ポンプ
- 9 酸化処理装置
- 10 pH調整装置
- 11 オゾン発生器
- 12 乾燥空気
- 13 排ガスライン
- 14 排オゾンガス濃度計
- 15 pHセンサ
- 16 脱気器
- 17 生物処理装置
- 18、19 電磁弁
- 20 制御装置
- 21 入力情報

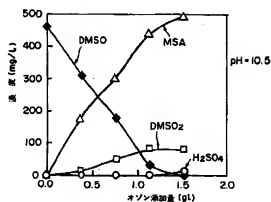
【図1】



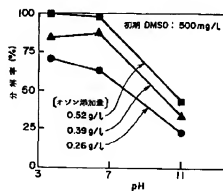
【図2】



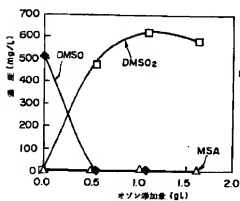
【図3】



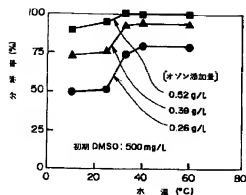
【図5】



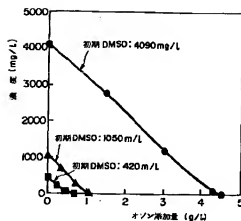
【図4】



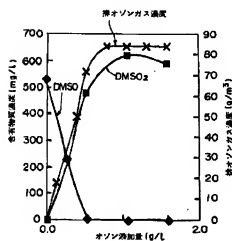
【図6】



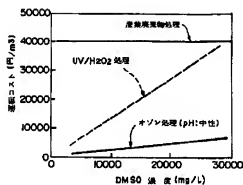
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 多良 務
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 田中 順
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内

(72)発明者 吉田 重人
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内
Fターム(参考) 4D027 CA00
4D050 AA13 AB02 AB04 AB15 AB17
AB18 AB35 BB02 BC10 BD02
BD06 BD08 CA01 CA03 CA13
CA17